

TEMPERATURE SENSITIVE DISCOLORABLE DRY TONER

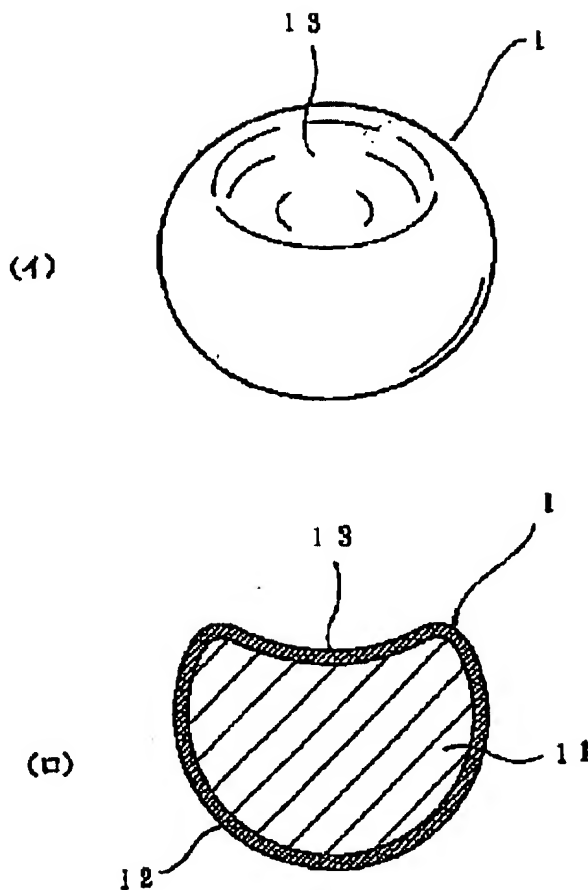
Patent number: JP2000330321
Publication date: 2000-11-30
Inventor: CHIGA KUNIYUKI; NAKAJIMA AKIO
Applicant: PILOT INK CO LTD
Classification:
- International: G03G9/08; G03G9/08; (IPC1-7): G03G9/08
- european:
Application number: JP19990142026 19990521
Priority number(s): JP19990142026 19990521

Report a data error here

Abstract of JP2000330321

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a temperature sensitive discolorable dry toner which can very effectively function in the formation of a confidential document by incorporating a thermally discolorable pigment having the form of microcapsules of a non-circular cross-sectional shape obtained by microencapsulating a specified reversibly and thermally discolorable composition.

SOLUTION: The temperature sensitive discolorable dry toner contains a thermally discolorable pigment 1 having the form of microcapsules of a non-circular cross-sectional shape obtained by microencapsulating a reversibly and thermally discolorable composition 11 containing an electron donative coloring organic compound, an electron accepting compound and a reaction medium which determines the temperature at which the coloring reaction of both the compounds takes place as essential three components. The thermally discolorable pigment 1 preferably has 0.5-15.0 μm average particle diameter $[(\text{major axis size}) + (\text{minor axis size})]/2$. The weight ratio between the reversibly and thermally discolorable composition 11 and a wall membrane 12 is preferably 7:1 to 1:1. The thermally discolorable pigment 1 preferably has a recess 13 in at least part of the outer surface.



AVAILABLE COPY

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

This Page Blank (used)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-330321
(P2000-330321A)

(43) 公開日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(51) Int.Cl.⁷
G 0 3 G 9/08

識別記号

F I
G 0 3 G 9/08

テーマコード(参考)
3 9 1 2 H 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-142026

(22) 出願日 平成11年5月21日 (1999. 5. 21)

(71) 出願人 000111890

パイロットインキ株式会社
愛知県名古屋市昭和区緑町3-17

(72) 発明者 千賀 邦行

愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地
パイロットインキ株式会社内

(72) 発明者 中島 明雄

愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地
パイロットインキ株式会社内

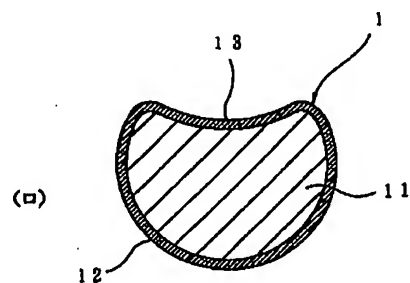
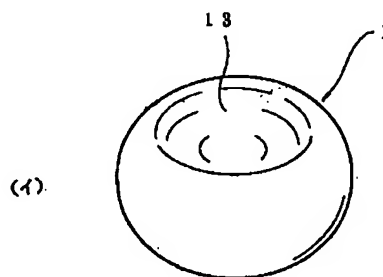
Fターム(参考) 2H005 AA11 AA15 AA25 AA29 CA21
EA05 EA07

(54) 【発明の名称】 感温変色性乾式トナー

(57) 【要約】

【課題】 熱変色性材料を含有させた乾式トナーにおいて、耐熱、耐圧強度を向上させた感温変色性乾式トナーの提供。

【解決手段】 可逆熱変色性組成物をマイクロカプセルに内包させた、非円形断面形状のマイクロカプセル形態の熱変色性顔料1を結着樹脂に分散状態にブレンドしてトナーを構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ)電子供与性呈色性有機化合物、
(ロ)電子受容性化合物、及び(ハ)前記両者の呈色反応の生起温度を決める反応媒体からなる必須三成分を含む可逆熱変色性組成物をマイクロカプセルに内包させた、非円形断面形状のマイクロカプセル形態の熱変色性顔料を含有することを特徴とする感温変色性乾式トナー。

【請求項2】 熱変色性顔料は、平均粒子径〔(長径+短径)/2〕が $0.5\mu\text{m}\sim 15.0\mu\text{m}$ の範囲にある、請求項1記載の感温変色性乾式トナー。

【請求項3】 可逆熱変色性組成物/壁膜=7/1~1/1(重量比)であるマイクロカプセル形態の熱変色性顔料である請求項1又は2記載の感温変色性乾式トナー。

【請求項4】 熱変色性顔料は、外面の少なくとも一部に窪みを有する顔料である請求項1乃至3記載の何れかの感温変色性乾式トナー。

【請求項5】 可逆熱変色性組成物は、発色状態からの加熱により消色し、消色状態からの冷却により発色する加熱消色型、発色状態又は消色状態を互变的に特定温度域で記憶保持する色彩記憶保持型、又は、消色状態からの加熱により発色し、発色状態からの降温により消色状態に復する加熱発色型の何れかより選ばれる請求項1記載の感温変色性乾式トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感温変色性乾式トナーに関する。詳細には、温度変化により発色又は消色し、特定温度域でのみ判読可能な一次複写画像を形成でき、更には、消色温度を特定することにより、電子式複写機等による再複写防止にも有効に機能する感温変色性乾式トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、熱変色性材料をトナー中に含有させる試みは、幾つか開示されている。例えば、電子複写機等による再複写を防止する手段として、複写機の使用時における露光時の熱により、原稿台のガラス板の昇温を利用し、前記昇温状態で消色する一次複写画像を形成するための熱変色性乾式トナーに関する提案が開示されている(特公平3-57472号公報、特公平7-50335号公報等)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、乾式トナーの適用による複写物の形成に際しては、複写機における熱定着ローラーを通過させることによる画像定着工程があり、乾式トナーは、この際の高熱、高圧に耐えなければならない。更には、トナー調製時における熱変色材料と結着樹脂とを溶融混練させる工程や微粉末化工程等においても、高熱、高圧力の負荷を余儀なくされる。従っ

て、耐熱及び耐圧強度を兼備した持久性の熱変色性乾式トナーが要求されるが、前記した従来の提案はこれらの要件を必ずしも満たしていない。本発明者らは前記した状況に鑑み、鋭意検討を進め、特定の断面形状のマイクロカプセル形態の熱変色性顔料が前記要件を満たす熱変色トナーの構成要素として極めて効果的なことを見出し、本発明を完成させた。前記熱変色性顔料として、発色及び消色挙動の異なる三種の熱変色性顔料を目的に応じて適用することにより、常態で可視又は不可視の画像を形成でき、更には消色温度を特定することにより再複写不能な一次複写物を提供できる。更には、熱変色性顔料として、発色状態又は消色状態を特定温度域で互变的に記憶保持できる色彩記憶型の熱変色性顔料を適用することによって、機密保持文書の作成に極めて有効に機能する一次複写物を形成する感温変色性乾式トナーを提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の感温変色性乾式トナーは、(イ)電子供与性呈色性有機化合物、(ロ)電子受容性化合物、及び(ハ)前記両者の呈色反応の生起温度を決める反応媒体からなる必須三成分を含む可逆熱変色性組成物をマイクロカプセルに内包させた、非円形断面形状のマイクロカプセル形態の熱変色性顔料を含有することを要件とする。更には、熱変色性顔料は、平均粒子径〔(長径+短径)/2〕が $0.5\mu\text{m}\sim 15.0\mu\text{m}$ の範囲にあること、更には、可逆熱変色性組成物/壁膜=7/1~1/1(重量比)であるマイクロカプセル形態の熱変色性顔料であること、更には、熱変色性顔料は、外面の少なくとも一部に窪みを有する顔料であること、更には、可逆熱変色性組成物は、発色状態からの加熱により消色し、消色状態からの冷却により発色する加熱消色型(A)、発色状態又は消色状態を特定温度域で互变的に記憶保持する色彩記憶保持型(B)、又は、消色状態からの加熱により発色し、発色状態からの降温により消色する加熱発色型(C)の何れかから選ばれること、等を要件とする。

【0005】前記可逆熱変色性組成物としては、(イ)電子供与性呈色性有機化合物、(ロ)前記化合物を呈色させる電子受容性化合物、及び(ハ)前記両者の呈色反応の生起温度を決める反応媒体の必須三成分を含む、従来より公知のものが有効であり、具体的には、本出願人が提案した、特公昭51-44706号公報、特公昭51-44707号公報、特公平1-29398号公報等に記載のものが利用できる。前記は所定の温度(変色点)を境としてその前後で変色し、変色点以上の温度域で消色状態、変色点未満の温度域で消色状態を呈し、前記両状態のうち常温域では特定の一方の状態しか存在しえない。即ち、もう一方の状態は、その状態が発現するのに要した熱又は冷熱が適用されている間は維持されるが、前記熱又は冷熱の適用がなくなれば常温域で呈する

状態に戻る、ヒステリシス幅が比較的小さい特性 ($\Delta H_A = 1 \sim 7^\circ\text{C}$) を有する加熱消色型 (A) を挙げることができ、特に ΔH_A が 3°C 以下の系〔特公平1-29398号公報に示す、 3°C 以下の ΔT 値 (融点-曇点) を示す脂肪酸エステルを (ハ) 成分として適用〕によるものは、変色点を境に温度変化に鋭敏に感応して高感度の加熱消色性を示し、目的に応じて効果的に適用できる (図5参照)。

【0006】又、本出願人が提案した特公平4-17154号公報、特開平7-179777号公報、特開平7-33997号公報、特開平8-39936号公報等に記載されている大きなヒステリシス特性 ($\Delta H_B = 8 \sim 50^\circ\text{C}$) を示す、即ち、温度変化による着色濃度の変化をプロットした曲線の形状が、温度を変色温度域より低温側から上昇させていく場合と逆に変色温度域より高温側から下降させていく場合とで大きく異なる経路を辿って変色し、 t_1 以下の低温域での発色状態、又は t_4 以上の高温域での消色状態が、特定温度域 [$t_2 \sim t_3$ の間の温度域 (実質的二相保持温度域)] で記憶保持できる色彩記憶保持型熱変色性組成物 (B) も適用できる (図6参照)。尚、前記実質的二相保持温度域は、常温域 (例えば、 $15 \sim 35^\circ\text{C}$) を含むものが汎用的であるが、前記温度範囲に特定されない。

【0007】又、加熱発色型 (C) の組成物として、消色状態からの加熱により発色する、本出願人の提案 (特願平9-316294号、特願平9-121620号、特開平11-5973号公報) による、(ロ) 電子受容性化合物として、炭素数3乃至18の直鎖又は側鎖アルキル基を有する特定のアルコキシフェノール化合物を適用した系を挙げることができる。前記加熱発色型の適用により、常態では消色状態である画像を加熱 (例えば、 T_1 が 35°C 以上の任意の温度) により発色状態となし、判読可能な一次複写物を得ることができる。

【0008】前記した三種 (A、B、C) の熱変色性組成物を目的に応じて選択して適用することにより、温度依存性の多様な一次複写物を得ることができる。ここで、前記一次複写物の再複写を防止する目的にあっては、前記一次複写物の画像が複写時の複写機の下稿台のガラス板の表面温度で消色状態を呈するものであれば、判読可能な二次複写物を得ることが回避される。電子式複写機にあっては、露光時の熱或いはプラテンカバーに設けた面状発熱体の熱により下稿台のガラス板の表面温度は、環境温度や連続複写等による稼働時間にも影響されるが、概ね $30 \sim 45^\circ\text{C}$ に昇温状態にある。従って、 $30 \sim 45^\circ\text{C}$ において消色状態を呈する熱変色性組成物を適用すれば、前記再複写防止機能を満たす感温変色性乾式トナーを構成できる。

【0009】具体例を挙げて説明すれば、前記加熱消色型 (A) の、 30°C 未満の温度で発色し、 30°C 以上で消色する熱変色性顔料を含むトナーにより形成された一

次複写物の画像は、例えば、 25°C の室温下では判読可能であるが、再複写による判読可能な二次複写物は得られない。又、色彩記憶保持型 (B) の、 40°C 以上で消色する熱変色性顔料を含むトナーにより形成された系では、前記ガラス板上の温度が 40°C 以上にあるとき、判読可能な二次複写物は得られない。又、前記加熱発色型 (C) の、 45°C 以上の加熱により発色する熱変色性顔料を含むトナーにより形成された系では、前記ガラス板上の温度が 40°C にあるとき、判読可能な二次複写物は得られない。

【0010】本発明は、前記した如き可逆熱変色性組成物をマイクロカプセルに内包させたマイクロカプセル形態の顔料のうち、非円形断面形状を有するもの、更に具体的には外面の少なくとも一部に窪みを有する非真円形状の熱変色性顔料 (図1～図4参照) を適用することを要件とする。前記熱変色性顔料は、非真円形態の扁平状の顔料であるのでトナーの調製過程や熱定着工程における圧力や熱の負荷に対して破壊され難い。複写紙表面に肉薄状且つ濃密に配向し易いうえ、熱定着工程におけるロールの圧力が加わった際、適宜に弾性変形して応力を緩和できるため、カプセル壁膜の破壊に対して抑制効果を奏し、加熱過程にあつてはカプセルの熱膨脹、収縮に応じて壁膜が弾性変形して、カプセル壁膜の破壊の抑制効果を果たし、内包の可逆熱変色性組成物を保護して所期の熱変色機能を保持させる強靱なカプセル形態の熱変色性顔料として効果的に機能する。

【0011】前記熱変色性顔料は、平均粒子径〔(長径+短径)/2〕が $0.5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲、好ましくは、 $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。変色の鋭敏性、持久性、加工適性等の面で前記範囲が有効である。 $0.5 \mu\text{m}$ 未満では水性媒体中に懸濁した状態でマイクロカプセル化した熱変色性顔料が得られるとしても、戸別又は遠心分離等の手段によるカプセル化顔料の単離に難があるうえ、強度的に不充分である。一方、平均粒子径が $15 \mu\text{m}$ を越える系にあっては、結着樹脂と結合させて構成されるトナー自体の粒径が $25 \mu\text{m}$ 程度以下が実用的上限であることから、実用性を満足させ難い。

【0012】又、本発明のカプセル化された熱変色性顔料にあっては、可逆熱変色性組成物/壁膜 = $7/1 \sim 1/1$ (重量比) の範囲にあることが望ましい。熱変色性組成物の比率が前記範囲より大になると壁膜の厚みが肉薄となり過ぎ、内包した熱変色性組成物の保護機能の低下がみられる。一方、壁膜の比率が前記範囲より大になると発色濃度の低下を余儀なくされ、好ましくない。

【0013】前記可逆熱変色性組成物をカプセルに内包させる手段としては、界面重合法、界面重縮合法、インサイチュー法、コアセルバート法等、公知のカプセル化方法が適用されるが、本発明の前記した要件を満たす粒子分布の熱変色性顔料を得るためには、凝集、合一化が

生じ難い界面重合法又は界面重縮合法が好適に用いられる。更に、カプセル化終了後、カプセル懸濁液を所望に応じて水で希釈し、夾雑物及び粗大粒子をフィルター類を用いて汙別することにより、不要な粗大粒子が除去される。フィルター類としては、ステンレススチール網、合成樹脂モノフィラメント網、合成樹脂マルチフィラメント網、極細繊維フィルター、綿布、不織布、ニードルフェルト、汙紙等の工業用の汙材が一種又は適宜組み合わせられて用いられる。尚、前記した熱変色性顔料の好適な粒子径範囲を保持し、或いは粗大な粒子の発生を抑制し、適正な粒子径分布を保持させるために、水溶性アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、エチレン-無水マレイン酸共重合樹脂等の水溶性高分子、アラビアガム、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸ナトリウム、メチルセルロース等の水溶性セルロース系誘導体、ゼラチン、アルブミン等の水溶性蛋白類、界面活性剤、或いは乳化剤等を用いることが有効である。

【0014】前記粗大粒子が汉別された熱変色性顔料分散液は、更に熱変色性顔料を単離する目的で、遠心分離法、又は汉別法により、含水率30重量%～50重量%の含水熱変色性顔料を得る。前記含水熱変色性顔料が保有する水分は、フラッシング法、減圧法、その他の手段により除去することができるが、結着樹脂成分等とブレンドする過程や、結着樹脂成分の懸濁重合による形成過程で除去することができる。

【0015】本発明の乾式トナーは従来より汎用の結着樹脂等のトナー成分が適用され、従来と同様の手段により形成される。本発明乾式トナーにおける熱変色顔料の含有量は0.5～50重量%、好ましくは1～50重量%であり、更に好ましくは2～30重量%が有効である。0.5重量%未満では発色時の色濃度が不十分であり、50重量%を越えると結着樹脂の占める割合が小さすぎて、トナーの定着性が阻害される。又、乾式トナーの粒子径は5～30 μm 、好ましくは15～25 μm である。粒子径が5 μm 以下ではトナーの流動性が悪くなり、地汚れ等の問題が発生しがちである。一方、25 μm 以上では画像の切れが悪くなる傾向にある。

【0016】結着樹脂としては、従来から電子写真用トナーとして汎用されている樹脂類が全て有効であり、例えば、スチレン系樹脂（スチレン又はスチレン置換体を含む重合体又は共重合体を含む）、塩化ビニル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、塩素化パラフィン、ポリ塩素化パラフィン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアמיד、ポリアクリル酸樹脂、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリ尿素系樹脂等を挙げることができ、これらを単独或いは二種以上併用してもよい。尚、前記した結着樹脂を基体粒子として適用する場合には、結着

樹脂は懸濁重合法等により造粒重合されたものでもよい。

【0017】前記単量体としては、重合可能な単量体であれば任意のものが用いられ、従来より公知のスチレン系単量体、エチレン不飽和モノオレフィン類、ハロゲン化ビニル類、ビニルエステル類、 α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、アクリル酸若しくはメタアクリル酸誘導体、ビニルエーテル類、ビニルケトン類、N-ビニル化合物、ビニルナフタリン類、その他の単量体を挙げることができ、これらの単量体は単独、或いは複数のものを組み合わせて用いることができる。更に具体例として、ポリエステル樹脂を得る単量体としては、従来より汎用の二塩基性酸が挙げられ、グリコール類と組み合わせで適用でき、ポリアミド樹脂を得る単量体としては、カプロラクタム、二塩基性酸、ジアミン類の組み合わせ、ポリウレタン樹脂は、ジイソシアネート、ジアミンの組み合わせ、エポキシ樹脂は、アミン類とジエポキシ類の組み合わせが挙げられる。

【0018】重合開始剤としては、パーオキサイド系、アゾ系の従来より公知のものが適用され、懸濁安定剤としては、ゼラチン、澱粉、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子物質や、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム等の難溶性塩類、タルク、粘土、珪酸、珪藻土等の無機高分子物質や金属化合物が適用される。

【0019】本発明の乾式トナーにおいて、磁性キャリアーを適用する系にあつては、磁性キャリアーとして、結着樹脂中に鉄、コバルト、ニッケル等の金属、及びこれらの合金、金属酸化物等の磁性粉末を添加させて用いる。又、必要に応じて、界面活性剤、四級アンモニウム塩、有機錯体構造の含金染料等の帯電制御剤も適用できる。又、現像剤の流動性、保存性等を改善する目的、或いは感光材料へのトナーのフィルミングを防止したり、トナーのクリーニング性等を向上させること等を目的として、ステアリン酸等の長鎖脂肪酸及びそのエステル、アミド、金属塩、更には、二硫化モリブデン、グラファイト、窒化硼素、シリカ、炭化珪素、酸化アルミニウム等の微粉末、フッ素系樹脂、導電性等の微粉末を添加してもよい。又、トナー結着樹脂と合わせて、粘着防止剤、例えば、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸バリウム、オレイン酸亜鉛、パルミチン酸コバルトなどの脂肪酸金属塩、比較的低分子量のポリエチレン又はポリプロピレン、高級脂肪酸、パラフィン、その他のワックス類を適用できる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の感温変色性乾式トナーは、予め用意したマイクロカプセル化された非真円断面形状（図1～図4に例示）の熱変色性顔料、或いはこれら形状の熱変色性顔料が混在した熱変色性顔料を、汎用のトナー用結着樹脂その他の成分と、汎用の手段により

混練した後、所定粒子径となすことにより形成される。

【0021】

【実施例】以下に実施例を示す。尚、実施例中の部は重量部である。

【0022】実施例1

熱変色性顔料の調製

(イ) 2-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド5部、(ロ) 1, 1-オクチリデンビスフェノール10部、(ハ) ステアリン酸ブチル50部からなる可逆熱変色性組成物を均一に溶解し、壁膜材料として芳香族イソシアネートプレポリマー30部、酢酸エチル30部を加え、70℃で均一に溶解した溶液を15%ゼラチン水溶液中で70℃で乳化した。ここで、可逆熱変色性組成物/壁膜材料=2.2/1.0(重量比率)の比率である。乳化時において、粒子径が2.0~3.0μmに全粒子の90累積体積%以上が分布するようにホモミキサーの攪拌力を調整して行ない、乳化後、約1時間攪拌を続けた後、水溶性脂肪酸変性アミン2.5部を加え、更に5時間攪拌を続け、平均粒子径2.5μmの熱変色性顔料を含む懸濁液を得た。反応後、得られた微小カプセル懸濁液に対して5倍量の水で希釈した後、400 Meshのステンレススチールフィルターで濾過した後、遠心分離法によって熱変色性顔料を単離し、含水率約35重量%の熱変色性顔料を得た。前記熱変色性顔料は、20℃(t₁)以下で青色、25℃(t₄)以上で無色となる加熱消色型の熱変色特性を有する(図5参照)。得られた熱変色性顔料を遠心沈降式自動粒度分布測定装置(堀場製作所製、CAPA-300)にて粒度分布を測定した結果、粒子径をDとするとき、粒子径と占有体積%()内に示す)の関係は、D<0.5μm(0%)、0.5≤D<2.0(15%)、2.0≤D<3.0(20%)、3.0≤D<4.0(38%)、4.0≤D<5.0(18%)、D>5.0(9%)、平均粒子径3.6μmの粒度分布を得た。又、前記熱変色性顔料の91%が0.5μm~5.0μmの範囲にあることを確認した。

【0023】トナーの調製

スチレン-アクリル酸共重合体エマルジョン(固形分約50%)170部、オレフィン系ディスパージョン(固形分40%)12部、前記熱変色性顔料15部の混合物を従来より公知のフラッシング方法により脱水乾燥し、分級して粒子径10~25μmの感温変色性乾式トナーを得た。

【0024】一次複写物の特性

前記感温変色性トナーを電子複写機に装填し、従来の非熱変色性画像を形成した原稿を複写し、熱変色性の一次複写物(20℃以下の室温下では青色の画像として判読される)を得た。前記一次複写物を汎用のトナー或いは感温変色性トナーを装填した複写機により再複写に供し

たところ、判読可能な画像を形成した二次複写物は得られなかった。尚、この時の複写機の前稿台のガラス板表面の温度は約35℃であった。

【0025】実施例2

熱変色性顔料の調製

6-(エチルイソブチルアミノ)ベンゾ[*a*]フルオラン3部、2, 2-イソブチリデンビスフェノール8部、セチルアルコール25部、カプリン酸ステアリル25部からなる可逆熱変色性組成物を加温溶解し、壁膜材料として、エポキシ樹脂10部、酢酸エチル40部を加え、70℃で均一に溶解した溶液を水性保護コロイド媒体で乳化した。ここで、可逆熱変色性組成物/壁膜材料=6.1/1.0(重量比率)である。乳化時、粒子径が2.0~3.0μmに分布するようにホモミキサーの攪拌力を調整した。乳化後、水溶性脂肪酸変性アミン5部を加え、更に5時間攪拌を続けた。反応後、得られた微小カプセル懸濁液に対して5倍量の水で希釈し、400 Meshのステンレススチールフィルターで濾過した後、遠心分離法によって熱変色性顔料を単離し、含水率35重量%の熱変色性顔料を得た。前記熱変色性顔料は、28℃(t₁)以下では桃色、35℃(t₄)以上では無色となる、加熱消色型の熱変色特性を有する(図5参照)。

【0026】トナーの調製

スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/ノルマルブチルメタクリレート共重合体50部、ポリエステル樹脂30部、前記熱変色性顔料の脱水物10部を熱ロールミルで加熱熔融混合し、室温まで冷却した後、得られた溶融物を粉碎機で粉碎し、分級して粒子径5~15μmの感温変色性乾式トナーを得た。

【0027】一次複写物の特性

前記感温変色性トナーを電子複写機に装填し、従来の非熱変色性画像を形成した原稿を複写し、熱変色性の一次複写物(28℃以下の室温下では桃色の画像として判読される)を得た。前記一次複写物を再複写に供したところ、判読可能な画像を形成した二次複写物は得られなかった。尚、この時の複写機の前稿台のガラス板表面の温度は約38℃であった。

【0028】実施例3

熱変色性顔料の調製

(イ) 1, 2-ベンツ-6-(*N*-エチル-*N*-イソブチルアミノ)フルオラン1.0部、(ロ) 1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-*n*-エタン6.0部、(ハ) ステアリルアルコール5.0部、セチルアルコール20.0部、及びカプリン酸ステアリル25.0部を120℃にて加温溶解して均質相溶体となした可逆熱変色性組成物を、エポキシ樹脂10部の混合溶液と混合した後、これを10%ゼラチン溶液100部に滴下し、微小滴になるよう攪拌する。別に用意した5.0部の硬化剤(エビキュアU、油化シエルエポキシ株式会社製、エ

ボキシ樹脂のアミン付加物〕を45.0部の水に溶解させた溶液を、前記混合溶液とブレンドして80℃に保ち、約5時間攪拌を続けてマイクロカプセル原液を得た。次いで、遠心分離処理することによりマイクロカプセル化した熱変色性顔料を得た。前記熱変色性顔料は、28℃(t₁)以下では、ピンク色に発色し、32℃(t₄)以上では無色となる加熱消色型熱変色特性を有する(図5参照)。

【0029】トナーの調製

前記熱変色性顔料の脱水物20部、トルエン1000部、ポリエステル樹脂100部、電荷制御剤8部からなる混合物を調製し、スプレードライヤーで噴霧乾燥して得られる粒子径5~20μmの正電荷性の感温変色性乾式トナーを得た。更に前記感温変色性乾式トナーと鉄粉キャリアーと混合して現像剤とした。

【0030】一次複写物の特性

前記感温変色性トナーを電子複写機に装填し、従来の非熱変色性画像を形成した原稿を複写し、熱変色性の一次複写物(28℃以下の室温下では桃色の画像として判読される)を得た。前記一次複写物を再複写に供したところ、判読可能な画像を形成した二次複写物は得られなかった。尚、この時の複写機の前稿台のガラス板表面の温度は約38℃であった。

【0031】実施例4

熱変色性顔料の調製

(イ) 3-[2-エトキシ-4-(N-エチルアニリノ)フェニル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド1.5部、(ロ) p-n-ニルオキシフェノール6.0部、p-n-オクチルオキシフェノール4.0部、(ハ) n-ドコサン30.0部を前記実施例1の(イ)、(ロ)、(ハ)の各成分に替えて適用し、実施例1と同様にして熱変色性顔料を得た。前記熱変色性顔料は、25℃の室温では消色状態(無色)であり、加熱を始めると33℃(T₁)付近から発色し始め、43℃(T₂)で青色の発色状態となり、次いで降溫過程で32℃(T₃)まで発色状態を維持し、更に温度が降下すると少しずつ消色し、27℃(T₄)で完全に消色状態となる、加熱発色型熱変色特性を有する(図7参照)。

【0032】トナーの調製

前記熱変色性顔料の脱水物を用い、実施例1と同様の方法により粒子径5~15μmの正電荷性の感温変色性乾式トナーを得た後、鉄粉キャリアーと混合し現像剤とした。

【0033】一次複写物の特性

前記感温変色性乾式トナーを適用して形成した一次複写物の画像は、25℃の室温では判読できないが、43℃以上の温度に加熱したところ判読できた。前記一次複写物は、複写機の前稿台のガラス板の表面温度が30℃近傍では、画像は消色状態にあり、判読可能な二次複写物

は得られない。

【0034】実施例5

熱変色性顔料の調製

(イ) 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン3.0部、(ロ) 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン8.0部、(ハ) n-ラウロフェノン50.0部を、前記実施例1の(イ)、(ロ)、(ハ)の各成分に置き換え、実施例1に準ずる手段により、含水率約40重量%の黒色から無色に変化する平均粒子径5μmの色彩記憶性熱変色性顔料を得た。前記色彩記憶性熱変色顔料は、4℃以下になると発色し始め(t₂)、-6℃以下になると完全に発色状態となり(t₁)、一方、35℃以上になると消色し始め(t₃)、43℃以上になると完全に消色状態となる(t₄)、図6の如き変色挙動を示す。前記t₂~t₃の温度域では、前記した発色に要した冷熱を取り去った後にあっても発色状態が記憶保持され、一方、消色に要した熱の適用を取り去った後にあっても消色状態が記憶保持され、前記発色状態又は消色状態は互变的に前記温度域で記憶保持される色彩記憶保持型の熱変色特性を有する(図6参照)。

【0035】トナーの調製

実施例3と同様にして粒子径5~20μmの正電荷性の感温変色性乾式トナーを得た後、鉄粉キャリアーと混合し現像剤とした。

【0036】一次複写物の特性

前記感温変色性乾式トナーを電子複写機に装填し、前記実施例に記載した如き非熱変色性画像を形成した原稿を複写して熱変色性一次複写物を得た。前記複写物をコールドスプレーにより-6℃以下に冷却したところ、画像は発色し判読可能となり、35℃未満の室温下では判読可能状態に保持され、一方、43℃以上に加熱すると前記画像は消色し判読不能となり、4℃以下に冷却しない限り画像は発色することはなかった。前記発色状態にある一次複写物を複写機のガラス板上に載置し、再複写に供したところ、前記ガラス板の温度が35℃未満では判読可能な再複写物が得られたが、ガラス板の表面温度が43℃以上に昇温すると画像は消色状態となり、判読可能な二次複写物は得られなかった。

【0037】実施例6

熱変色性顔料の調製

実施例5において、(ハ)成分をn-デカノフェノンに置き換え、実施例5と同様にして、含水率約40重量%の黒色から無色に変化する平均粒子径5μmの色彩記憶性熱変色顔料を得た。前記色彩記憶性熱変色顔料は、-12℃以下になると発色し始め(t₂)、-23℃以下になると完全に発色状態となり(t₁)、一方、26℃以上になると消色し始め(t₃)、36℃以上になると完全に消色状態となる(t₄)、図6の如き変色挙動を示す。前記t₂~t₃の温度域では、前記した発色に要

した冷熱を取り去った後であっても発色状態が記憶保持され、一方、消色に要した熱の適用を取り去った後であっても消色状態が記憶保持され、前記発色状態又は消色状態は互变的に、前記温度域で記憶保持される色彩記憶保持型の熱変色特性を有する(図6参照)。

【0038】トナーの調製

実施例3と同様にして粒子径 $5\sim 20\mu\text{m}$ の正電荷性の感温変色性乾式トナーを得た後、鉄粉キャリアーと混合し現像剤とした。

【0039】一次複写物の特性

前記感温変色性乾式トナーを電子複写機に装填して機密文書を複写し、熱変色性一次複写物を得た。前記複写物をコールドスプレーにより -23°C 以下に冷却したところ、画像は発色し判読可能となり、 26°C 未満の室温下では判読可能状態に保持され、一方、 36°C 以上に加熱すると前記画像は消色し判読不能となり、 -23°C 以下に冷却しない限り鮮明に判読可能な画像は現出しなかった。前記発色状態にある一次複写物を複写機のガラス板上に載置し、再複写に供したところ、判読可能な二次複写物は得られなかった。この時の前記ガラス板の表面温度は約 36°C であった。

【0040】実施例7

熱変色性顔料の調製

(イ) 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン3部、(ロ) 1、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン8部、(ハ) ステアリン酸シクロヘキシルメチル50部、の三成分を実施例1の(イ)、(ロ)、(ハ)の各成分に置き換え、実施例1と同様にして、含水率約40重量%の黒色から無色に変化する平均粒子径 $5\mu\text{m}$ の色彩記憶性熱変色性顔料を得た。前記色彩記憶性顔料は、図6に示す如き変色挙動($t_1:13^{\circ}\text{C}$ 、 $t_2:15^{\circ}\text{C}$ 、 $t_3:35^{\circ}\text{C}$ 、 $t_4:38^{\circ}\text{C}$)を示し、前記 t_2 と t_3 の温度域では、前記した発色に要した冷熱(13°C 以下)を取り去った後であっても発色状態が記憶保持され、一方、消色に要した熱(38°C 以上)の適用を取り去った後であっても、消色状態が記憶保持される。前記発色状態又は消色状態は互变的に記憶保持される色彩記憶保持型熱変色特性を有する(図6参照)。

【0041】トナーの調製

実施例3と同様にして、粒子径 $5\sim 20\mu\text{m}$ の正電荷性の感温変色性乾式トナーを得た後、鉄粉キャリアーと混合し現像剤とした。

【0042】一次複写物の特性

前記現像剤を電子複写機に装填して機密文書を複写し、熱変色性一次複写物を得た。前記一次複写物は 13°C 以下に冷却したところ、画像は発色し判読可能となり、 35°C 未満の室温下では判読可能状態に保持され、一方、 38°C 以上に加熱すると前記画像は消色し判読不能となり、 15°C 以下に冷却しない限り画像は発色することは

なかった。前記発色状態にある一次複写物を複写機のガラス板上に載置し、再複写に供したところ、前記ガラス板の温度が 35°C 未満では判読可能な再複写物が得られたが、ガラス板の表面温度が 40°C 以上に昇温すると画像は消色状態となり、判読可能な二次複写物は得られなかった。

【0043】

【発明の効果】本発明の感温変色性乾式トナーは、熱変色要素が、熱変色性組成物をマイクロカプセルに内包させた非真円形断面形状の形態の顔料であり、結着樹脂とのブレンドによるトナー調製過程、或いは画像定着過程における熱及び圧力の負荷に耐え、所期の熱変色機能を有効に発現させるトナーとして機能する。前記感温変色性乾式トナーを用いて形成された一次複写物は、環境温度変化や熱又は冷熱の適用により、発色又は消色し、特定温度域で判読可能な温度依存性印刷物として使用できる。複写時の複写機の下稿台のガラス板の表面温度で消色状態となる熱変色性顔料を適用した系にあっては、判読可能な再複写物を得ることができないので、機密文書の再複写防止用トナーとして機能させることができる。色彩記憶保持型の熱変色性顔料を適用した系、なかでも 0°C 以下で発色する熱変色性顔料を適用した系にあっては、一次複写物の画像は常態では発色して判読される危険もなく、重要情報の漏洩防止印刷物として極めて有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の感温変色性乾式トナーに適用する熱変色性顔料の一例を示す、(イ) 外観、及び(ロ) 断面の拡大説明図である。

【図2】本発明の感温変色性乾式トナーに適用する熱変色性顔料の他の例を示す、(イ) 外観、及び(ロ) 断面の拡大説明図である。

【図3】本発明の感温変色性乾式トナーに適用する熱変色性顔料の他の例を示す、(イ) 外観、及び(ロ) 断面の拡大説明図である。

【図4】本発明の感温変色性乾式トナーに適用する熱変色性顔料の他の例を示す、(イ) 外観、及び(ロ) 断面の拡大説明図である。

【図5】加熱消色型の熱変色性組成物の変色挙動を示すグラフである。

【図6】色彩記憶保持型の熱変色性組成物の変色挙動を示すグラフである。

【図7】加熱発色型の熱変色性組成物の変色挙動を示すグラフである。

【符号の説明】

1 熱変色性顔料

11 熱変色性組成物

12 壁膜

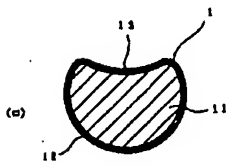
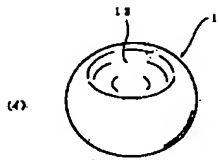
13 窪み

t_1 加熱消色型可逆熱変色性組成物の完全発色温度

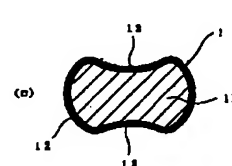
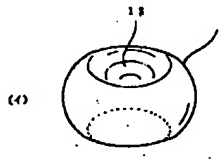
t_2 加熱消色型可逆熱変色性組成物の発色開始温度
 t_3 加熱消色型可逆熱変色性組成物の消色開始温度
 t_4 加熱消色型可逆熱変色性組成物の完全消色温度
 T_1 加熱発色型可逆熱変色性組成物の発色開始温度
 T_2 加熱発色型可逆熱変色性組成物の完全発色温度
 T_3 加熱発色型可逆熱変色性組成物の消色開始温度
 T_4 加熱発色型可逆熱変色性組成物の完全消色温度

ΔH_A 加熱消色型可逆熱変色性組成物のヒステリシス幅
 ΔH_B 色彩記憶保持型可逆熱変色性組成物のヒステリシス幅
 ΔH_C 加熱発色型可逆熱変色性組成物のヒステリシス幅

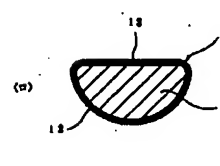
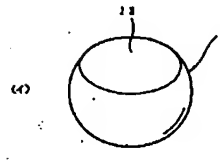
【図1】



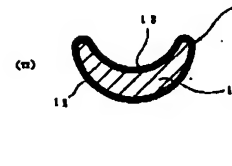
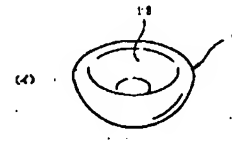
【図2】



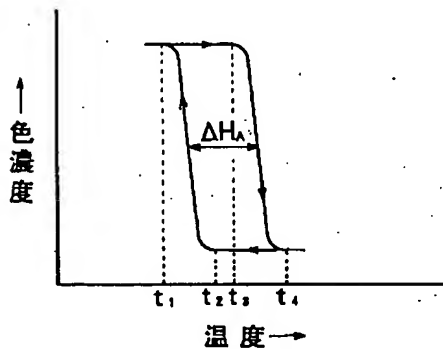
【図3】



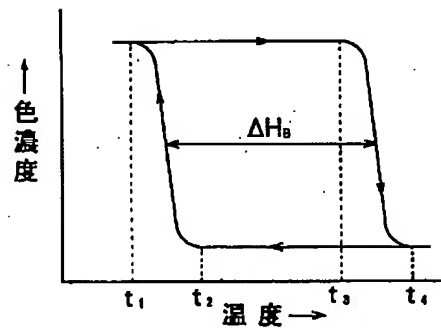
【図4】



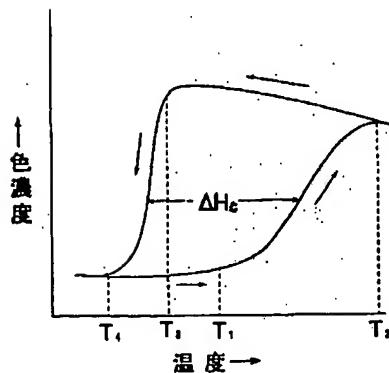
【図5】



【図6】



【図7】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:



BLACK BORDERS

- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (user)